

10/088531

1043 Rec'd PCT/PTO 0-2 APR 2002

#2

P22180.P03

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Katsuji SHIBATA et al.

#5

Appl No. : Not Yet Assigned
(National Stage of PCT/JP00/06951)

PCT Branch

I.A. Filed : October 5, 2000

For : METHOD OF TREATING EPOXY RESIN-CURED PRODUCT

CLAIM OF PRIORITY


Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

Sir:

Applicant hereby claims the right of priority granted pursuant to 35 U.S.C. 119 based upon Japanese Application Nos. 11-286187, filed October 7, 1999 and 11-286188, filed October 7, 1999. The International Bureau already should have sent certified copies of the Japanese applications to the United States designated office. If the certified copies have not arrived, please contact the undersigned.

Respectfully submitted,
Katsuji SHIBATA et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027 33,329

April 2, 2002
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1941 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

10/088531#2

PCT/JPC0/06951

日 本 国 特 許 庁 05.10.00
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6951

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年10月 7日

REC'D 28 NOV 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第286187号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

日立化成工業株式会社

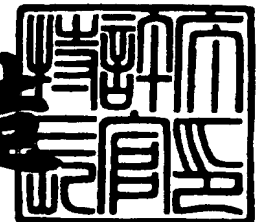
EKV

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3092523

【書類名】 特許願

【整理番号】 11002390

【提出日】 平成11年10月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B09B 3/00
C08J 11/00

【発明の名称】 無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の分離方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社 総合研究所内

【氏名】 清水 浩

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社 総合研究所内

【氏名】 柴田 勝司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式
会社 総合研究所内

【氏名】 松尾 亜矢子

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の分離方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を、樹脂硬化物だけを分解及び／または溶解する処理液を用いて処理することにより、無機物と、樹脂硬化物の分解生成物溶液及び／または樹脂硬化物粉末に分離することを特徴とする無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の分離方法。

【請求項 2】 大気圧下で行う請求項 1 記載の分離方法。

【請求項 3】 処理液の温度を 2 0 0℃以下である請求項 1 又は 2 記載の分離方法。

【請求項 4】 無機物が金属及びガラスであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 5】 エポキシ樹脂硬化物がハロゲン原子を含むものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 6】 無機物を含むエポキシ樹脂硬化物が絶縁板、金属張り積層板、プリント配線板のいずれかである請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 7】 処理液がアミド系溶媒を含む請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 8】 処理液がアルコール系溶媒を含む請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 9】 処理液がアルカリ金属又はその化合物を含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 1 0】 処理液がアルカリ金属塩を含む請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の分離方法。

【請求項 1 1】 樹脂硬化物の分解生成物が、樹脂の合成原料として再利用可能な化合物を含むものである請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁材料、接着剤、塗料などに用いられるエポキシ樹脂硬化物を分解あるいは溶解することにより、無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料に含まれる無機系充填剤、無機繊維、金属箔などを分離し、再利用することを可能にする分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂硬化物は、電気特性、耐熱性、接着性に優れているため、種々の分野で利用されている。しかしながら、エポキシ樹脂は熱硬化するため、溶融せず、汎用溶媒には不溶になるため、再利用が困難であった。また、力学的性質等を向上させるために配合する無機充填剤、無機繊維、無機繊維布、無機繊維不織布などを分離することが困難なため、これらの材料も再利用することができなかった。

【0003】

エポキシ樹脂硬化物を溶解させる方法としては、プリント配線板の加工工程中で利用するエポキシ樹脂硬化物の粗化やエッチングがある。これらの処理は、表面粗化处理、デスミア処理、エッチバック処理などと称され、特開昭54-144968号、特開昭62-104197号公報においては、濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩などが処理液として使用されている。これらの処理は、特定化学物質に指定されている危険な薬品を用いるという問題があるばかりでなく、溶解速度が非常に遅く、本発明の目的を果たすことは著しく困難である。

【0004】

また特開平5-218651号公報では、エポキシ樹脂にアルカリに可溶なアクリル樹脂を添加して、エッチングする方法も検討されている。この方法では、エポキシ樹脂の優れた耐熱性、電気特性等が、混合されたアクリル樹脂によって損なわれることが予想できる。

【0005】

本発明者らは、特開平8-325436号、特開平8-325437号、特開平8-325438号、特開平9-316445号、特開平10-126052号公報に、常圧下、200℃以下の低い温度で、エポキシ樹脂硬化物を分解除去し、プリント配線板の回路を形成するための処理液として、アルカリ金属化合物、アミド系溶媒、アルコール系溶媒からなるエッチング液を開示した。しかし、これらの発明はいずれも樹脂硬化物の一部分をエッチング除去することにより、電気回路等を形成することを目的とするものであり、無機物と樹脂硬化物の分離を目的とするものではない。さらに、エッチング対象として、無機充填剤、無機繊維を含むことは必須ではなく、このことから無機物とエポキシ樹脂硬化物の分離を目的とするものではないことは明らかである。また、本発明は部品を搭載したプリント配線板に適用することもでき、その際には樹脂が溶解することによって、無機充填剤、無機繊維のみならず、回路である金属箔、回路に接続された部品も液中に分散し、容易に分離することが可能な状態となる。

【0006】

無機物と樹脂硬化物の分離を目的とする発明としては、特開平5-139715号公報並びに特開平6-87123号公報に示されるように、成形材料からシリカを分離回収するために、900℃以上の温度で樹脂を熱分解させる方法がある。また特開平7-330946号公報には、熱硬化性樹脂の熱分解により無機物を回収する方法が示されている。これらの発明は、樹脂を熱分解してガス化するため、エネルギーとして再利用方法以外には、樹脂分解物を再利用することはできない。また、樹脂を分解させるためには、通常300℃以上の高温が必要であり、回収したシリカ以外の充填剤は変質して再利用できなくなる可能性がある。

【0007】

エポキシ樹脂の熱分解法としては、特開平8-85736号公報に示されるように、水酸基の供給源とともに熱分解する方法もあるが、当該公報に明記されているように、熱分解に必要な温度は一般に370～390℃である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

エポキシ樹脂硬化物を分解あるいは溶解することにより、硬化物に含まれる無機系充填剤、無機繊維、金属箔、樹脂硬化物の分解生成物などを分離し、再利用することを可能にすることを目的とした場合、樹脂を熱分解させることは好ましくない。一般的に酸素を含む雰囲気下での熱分解においては、炭素原子並びに水素原子は酸化されて二酸化炭素と水になり、樹脂の合成原料として使用することは困難である。また酸素を含まない雰囲気下での熱分解においては、炭素原子に結合した水素原子を脱離しやすく、主に炭素が生成し、樹脂原料として再利用することは難しい。

【0009】

プリント配線板製造工程中でエッチング液として使用される濃硫酸、クロム酸、アルカリ過マンガン酸塩などは、労働安全衛生法の特定化学物質に該当する薬品であり、安全上取扱いに十分な注意が必要であり、さらに樹脂硬化物の溶解速度が著しく遅い。

【0010】

本発明は、このような問題点のない無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の分離方法を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、次のものに関する。

- (1) 無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を、樹脂硬化物だけを分解及び／または溶解する処理液を用いて処理することにより、無機物と、樹脂硬化物の分解生成物溶液及び／または樹脂硬化物粉末に分離することを特徴とする無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の分離方法。
- (2) 大気圧下で行う項(1)記載の分離方法。
- (3) 処理液の温度を200℃以下である項(1)又は(2)記載の分離方法。
- (4) 無機物が金属及びガラスであることを特徴とする項(1)～(3)のい

ずれかに記載の分離方法。

(5) エポキシ樹脂硬化物がハロゲン原子を含むものである項(1)～(4)のいずれかに記載の分離方法。

(6) 無機物を含むエポキシ樹脂硬化物が絶縁板、金属張り積層板又はプリント配線板のいずれかである項(1)～(5)のいずれかに記載の分離方法。

(7) 処理液がアミド系溶媒を含む項(1)～(6)のいずれかに記載の分離方法。

(8) 処理液がアルコール系溶媒を含む項(1)～(7)のいずれかに記載の分離方法。

(9) 処理液がアルカリ金属又はその化合物を含む項(1)～(8)のいずれかに記載の分離方法。

(10) 処理液がアルカリ金属塩を含む項(1)～(9)のいずれかに記載の分離方法。

(11) 樹脂硬化物の分解生成物が、樹脂の合成原料として再利用可能な化合物を含むものである項(1)～(10)のいずれかに記載の分離方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明で対象となるエポキシ樹脂硬化物は、エポキシ樹脂及び硬化剤を含む熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる。この熱硬化性樹脂組成物には、さらに、必要に応じて硬化促進剤、触媒、エラストマ、難燃剤などを加えてもよい。

【0013】

エポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を有するものであればどのようなものでもよく、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールのジグリシジリエーテル化物、ナフタレンジオールのジグリシジリエーテル化物、フェノール類のジグリシジリエーテル化物、アルコール類のジグリシジリエーテル化物、及びこれらのアルキル置換体、ハロゲン化物、水素添加物などがある。これらは併用し

てもよく、エポキシ樹脂以外の成分が不純物として含まれていてもよい。

【0014】

本発明において、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のテトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール化合物とエピクロルヒドリンを反応させて得られるべきエポキシ樹脂のようにエーテル基が結合しているベンゼン環のエーテル基に対してオルト位が塩素、臭素等のハロゲン原子で置換されているエポキシ樹脂を使用したときに、本発明の処理液によるエポキシ樹脂硬化物の分解及び／又は溶解の効率が特によい。

【0015】

本発明で使用するエポキシ樹脂用硬化剤は、エポキシ樹脂を硬化させるものであれば、限定することなく使用でき、例えば、多官能フェノール類、アミン類、イミダゾール化合物、酸無水物、有機リン化合物およびこれらのハロゲン化物などがある。

【0016】

多官能フェノール類の例として、単環二官能フェノールであるヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、多環二官能フェノールであるビスフェノールA、ビスフェノールF、ナフタレンジオール類、ビフェノール類、及びこれらのハロゲン化物、アルキル基置換体などがある。更に、これらのフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック、レゾールがある。

【0017】

アミン類の例としては、脂肪族あるいは芳香族の第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、第四級アンモニウム塩及び脂肪族環状アミン類、グアニジン類、尿素誘導体等がある。

【0018】

これらの化合物の一例としては、N、N-ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2、4、6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N、N'-ジメチルピペラジン、1、4-ジアザビシクロ[2、2、2]オクタン、1、8-

ジアザビシクロ [5、4、0] - 7-ウンデセン、1、5-ジアザビシクロ [4、4、0] - 5-ノネン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、ピコリン、ペリジン、ピロリジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジフェニルアミン、N-メチルアニリン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリフェニルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアイオダイド、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアンジアミド、トリルピグアニド、グアニル尿素、ジメチル尿素等がある。

【0019】

イミダゾール化合物の例としては、イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4、5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2、4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン、ベンズイミダゾール、1-シアノエチルイミダゾールなどがある。

【0020】

酸無水物の例としては、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等がある。

【0021】

有機リン化合物としては、有機基を有するリン化合物であれば特に限定せれずに使用でき、例えば、ヘキサメチルリン酸トリアミド、リン酸トリ（ジクロロプロピル）、リン酸トリ（クロロプロピル）、亜リン酸トリフェニル、リン酸トリメチル、フェニルフォスホン酸、トリフェニルフォスフィン、トリ-n-ブチルフォスフィン、ジフェニルフォスフィンなどがある。

【0022】

これらの硬化剤は、単独、或いは、組み合わせて用いることもできる。

これらエポキシ樹脂用硬化剤の配合量は、エポキシ基の硬化反応を進行させることができれば、特に限定することなく使用できるが、好ましくは、エポキシ基 1 モルに対して、0.01～5.0 当量の範囲で、特に好ましくは 0.8～1.2 当量の範囲で使用する。

【0023】

また、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を配合してもよい。代表的な硬化促進剤として、第三級アミン、イミダゾール類、第四級アンモニウム塩等があるが、これに限定されるものではない。

【0024】

本発明の対象となるエポキシ樹脂硬化物は、上記の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られるものであるが、その硬化反応は、反応が進行するのであればどのような温度で行ってもよいが、一般には室温乃至 250℃ の範囲で硬化させることが好ましい。またこの硬化反応は、加圧下、大気圧下又は減圧下に行うことができる。

【0025】

本発明における無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を構成する無機物は、金属及び金属の酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、窒化物などがあり、例えば、ホウ素、アルミニウム、鉄、ケイ素、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、亜鉛、パラジウム、銀、スズ、タングステン、白金、金、鉛、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、マイカ、シリカ、粘土、ガラス、炭素、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウムなどがあり、これらの材料の各成分を融合したものでもよく、混合したものでもよい。また、無機物の形状としては、粉末、粒状物、繊維、箔、フィルム、線、回路などがある。

粉末状若しくは粒状又は短繊維状の無機物は、前記した熱硬化性エポキシ樹脂組成物に配合して用いられ、これを注形成形等により硬化させることにより無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料とされる。

繊維状の無機物としては、マット状にしたもの、布のように織られたものなどがある。これらの無機物に、前記した熱硬化性エポキシ樹脂組成物（上記のように粉末状若しくは粒状又は短繊維状の無機物を含有させたものでもよい）を含浸させて、部分硬化させて得られるＢ－ステージ状態にしたプリプレグ、このプリプレグ又はＢ－ステージ前のプリプレグを積層して硬化させて得られる積層板は、本発明における無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料である。

金属箔に、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物（上記のように粉末状若しくは粒状又は短繊維状の無機物を含有させたものでもよい）を塗布又は流延し、硬化させて得られる金属箔付き樹脂板又はフィルム、前記プリプレグ又はＢ－ステージ前のプリプレグに金属箔を積層し、硬化させた金属箔付き樹脂板、前記した積層板に、前記の金属箔付き樹脂板又はフィルム（ただし、硬化前のもの）、又は金属箔付き樹脂板（ただし、プリプレグを使用したものであって、硬化前のもの）を積層し、硬化させた金属箔張り積層板もまた、本発明における無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料である。

また、前記した熱硬化性エポキシ樹脂組成物（上記のように粉末状若しくは粒状又は短繊維状の無機物を含有させたものでもよい）と金属箔を用い、さらに適当な回路形成法を適用して得られる内層回路板、これに前記の金属箔付き樹脂板又はフィルム（ただし、硬化前のもの）、又は金属箔付き樹脂板（ただし、プリプレグを使用したものであって、硬化前のもの）を積層し、硬化させた金属箔張り積層板もまた、本発明における無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料である。

前記した金属箔を有する樹脂板、フィルム又は積層板は、金属箔に回路形成法を適用して回路形成されたものであってもよい。

本発明における無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料における無機物の比率は任意であるが、一般的にはその複合材料全体に対して５～９０重量％の範囲にある。

【 0 0 2 6 】

本発明で樹脂硬化物を分解及び／または溶解する処理液は、アルカリ金属又はその化合物と有機溶媒を含有するものである。

【0027】

本発明で使用するアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等がある。また、本発明で使用するアルカリ金属化合物としては、このようなアルカリ金属の水素化物、水酸化物、ホウ水素化物、アミド化合物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、ホウ酸塩、リン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、アルコラート、フェノラートなどがある。これらの金属及び金属化合物は単独で使用しても、数種類を混合して使用してもよい。また、これらの化合物以外に、どのようなものを併用してもよく、不純物が含まれていてもかまわない。

【0028】

本発明で使用する有機溶媒としては、アミド系、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系などの溶媒がよく、これらは単独で使用しても、数種類を混合して使用してもよい。また、これらの溶媒以外に、どのようなものを併用してもよく、不純物が含まれていてもかまわない。無機溶媒である水、アンモニア等を混合することも可能である。

【0029】

アミド系溶媒としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、カプロラクタム、カルバミド酸エステル等が使用できる。

【0030】

アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、iso-ペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、シクロヘキサノール

ル、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量200～400）、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコールなどがある。

【0031】

ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ホロン、イソホロン等がある。

【0032】

エーテル系溶媒としては、例えば、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセタール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等がある。

【0033】

本発明で使用する処理液は、有機溶媒に対し、アルカリ金属又はその化合物は0.001～80重量%の任意の濃度で調整することが可能であり、0.001重量%未満では樹脂硬化物の分解速度が遅くなる傾向があり、80重量%を超えると処理液の調整が困難になる傾向がある。特に好ましい濃度としては、0.1

～重量10%である。また、アルカリ金属又はその化合物は、必ずしもすべてを溶解する必要はない。非溶解分が存在する飽和溶液においては、溶質は平衡状態にあり、溶解したアルカリ金属又はその化合物が失活した場合には非溶解分が溶解してそれを補うことになるので、そのような飽和溶液の使用は有用である。

【0034】

処理液を調整する際の温度はどのような温度でもよいが、使用する溶媒の融点以上、沸点以下であることが好ましい。また、処理液を調整する際の雰囲気は、大気中でも不活性気体中でもよく、常圧下、減圧下、加圧下のいずれでもよい。

【0035】

このようにして得られた処理液に界面活性剤等を添加して使用してもかまわない。

【0036】

処理液を用いて本発明おける無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を処理する条件としては、処理速度を調整するために、処理液を溶媒の凝固点以上、沸点以下の任意の温度で使用する。

処理方法として、無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を、場合により破砕機等により機械的に破砕してから、処理液中に浸漬することによって行うことができる。この方法が、処理速度を高めたり、超音波により振動を与えたりすることもできるので好ましい。また、処理液中に無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料浸漬せず、スプレー等による噴霧でもよい。また、処理に当たって、高圧をかけることも場合により有効である。

処理液の使用時並びに保存時の雰囲気は、大気中でも不活性気体中でもよく、常圧下、減圧下、加圧下のいずれでもよい。安全性を重視する場合には、常圧下である方が好ましい。

【0037】

処理後は、濾過、デカンテーション等により、無機物を分離することができ、分離された無機物は再利用することができる。

【0038】

また、処理後の樹脂硬化物の分解生成物が、フェノール類、フェノール類のゲ

リシジルエーテル化物、フェノール類の金属塩、アミン類、カルボン酸類及びこれらのハロゲン化物、水添化物等、例えば、フェノール、クレゾール、ジメチルフェノール、プロピルフェノール、エチルフェノール、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、及びこれらのグリシジルエーテル化物、ハロゲン化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩などである場合には、これらをそのまま、好ましくは精製してから、再利用することができる。

【0039】

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0040】

無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の準備

(1) 臭素化エポキシ樹脂、臭素不含エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、ガラスクロス、銅箔を用いて得られる銅張り積層板であるMCL-E-679 (樹脂硬化物の臭素含有量15重量%)、MCL-E-67 (樹脂硬化物の臭素含有量20重量%)を用意した。いずれも日立化成工業株式会社商品名である。

(2) 臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量470, 臭素含有率20%, AER8011、東都化成株式会社商品名), 高分子量臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(臭素含有率53%、数平均分子量25,000、数平均分子量はゲルパーミエションクロマトグラフィにより標準ポリスチレンの検量線を使用して測定したもの), 硬化剤としてフェノールノボラック樹脂(水酸基当量106, HP850N、日立化成工業株式会社商品名), 促進剤として2-メチル-4-メチルイミダゾールをエポキシ樹脂の配合量に対して0.5重量%配合した。ここで、二種類のエポキシ樹脂の配合量とフェノールノボラック樹脂の配合量がエポキシ当量／水酸基当量=1になるよう調整した。二種類のエポキシ樹脂は、無機物を含まないエポキシ樹脂組成物全量に対する臭素量が28重量%となるようにその配合

割合を調整した。

得られたエポキシ樹脂組成物をガラスクロスに含浸し、160℃、4分間予備乾燥してプリプレグを作製した。このプリプレグに、銅箔を積層し、170、90分間加熱して、無機物/エポキシ樹脂硬化物複合材料である銅張り積層板を得た。以下、これを検討品という。

【0041】

実施例 1～15

前記で用意した銅張り積層板を10mm×50mmに切断し、両面に1mm幅の銅箔による回路を3本形成し、試験片とした。

【0042】

処理液は、アルカリ金属化合物として水酸化カリウム、塩化ナトリウム又は炭酸ナトリウムを用い、有機溶媒としてアミド系、ケトン系、アルコール系、エーテル系の溶媒から選択し、混合、攪拌して調整した。この処理液を60℃及び100℃に加温し、予め質量を測定した複合材料を処理液中に浸漬し、60分後取り出し質量を測定した。ここで、複合材料の樹脂分率により処理前の樹脂硬化物の質量を算出し、処理前と処理後の質量変化量から、樹脂硬化物の質量変化率を求めた。これを樹脂硬化物の処理液への溶解率とした。

【0043】

表1に示すアルカリ金属化合物の3%溶液を調整した。有機溶媒組成は、表1に示した通りである。これらの処理液の中には、アルカリ金属化合物が完全には溶解しきれず、処理液を槽内に静置したとき底に沈殿しているものもあった。これらの処理液で、上記の3種類の複合材料試料を処理し、処理液への樹脂硬化物の溶解率を評価した。結果を表1に示す。

【0044】

比較例 1～5

実施例に使用した有機溶媒だけで処理し、溶解率を評価した。結果を表1に示す。

【0045】

比較例 6

実施例に使用した水酸化カリウムの 3 重量 % 水溶液で処理し、溶解率を評価した。結果を表 1 に示す。

【0046】

【表1】

表1 処理液への樹脂硬化物の溶解率

処 理 液	溶解率(%)					
	処理液温度60℃			処理液温度100℃		
	E-679 臭素含有率15%	E-67 臭素含有率20%	検討品 臭素含有率28%	E-679 臭素含有率15%	E-67 臭素含有率20%	検討品 臭素含有率28%
実施例1 KOH3%/NMP80%/PEG17%	1.3	4.9	4.9	2.5	29.7	93.5
実施例2 KOH3%/CHON80%/DGMM17%	2.1	2.2	12.3	2.9	5.4	57.8
実施例3 KOH3%/PEG	2.2	2.3	3.3	2.3	8.1	33.7
実施例4 KOH3%/DGMM	1.7	2.1	9.8	2.6	16.3	89
実施例5 KOH3%/DGDM80%/PEG17%	1.8	2.1	12.7	2.9	5.4	57.8
実施例6 NaCl 3%/NMP	0.9	3.5	25.1	3.2	4.5	68
実施例7 NaCl 3%/CHON	1.9	1.7	11.6	2	2.4	23.8
実施例8 NaCl 3%/PEG	2.1	1.8	3.4	2.7	2.1	4.2
実施例9 NaCl 3%/DGMM	1.7	1.2	7.2	2.3	1.8	8.3
実施例10 NaCl 3%/DGDM	1.5	1.8	9.4	1.8	2.8	9.8
実施例11 Na ₂ CO ₃ 3%/NMP	0.9	1.8	25.4	1.9	23.4	53.3
実施例12 Na ₂ CO ₃ 3%/CHON	1.8	1.7	9.7	1.9	3.7	22.8
実施例13 Na ₂ CO ₃ 3%/PEG	2.1	1.5	3.3	1.7	1.9	3.1
実施例14 Na ₂ CO ₃ 3%/DGMM	2	2.7	9.6	2.3	3.2	10
実施例15 Na ₂ CO ₃ 3%/DGDM	2.2	1.6	13.4	2	3	13.8
比較例1 NMP	0.4	0.2	0.6	0.8	0.5	0.9
比較例2 CHON	0.3	0.3	0.4	-	-	-
比較例3 PEG	0.2	0.2	0.3	-	-	-
比較例4 DGMM	0.4	0.3	0.5	-	-	-
比較例5 DGDM	0.5	0.4	0.4	-	-	-
比較例6 KOH3%/水	0.3	0.1	0.2	0.2	0.4	0.8

表中、%は重量%を意味する。

KOH: 水酸化カリウム NaCl: 塩化ナトリウム Na_2CO_3 : 炭酸ナトリウム

NMP: N-メチル-2-ピロリドン CHON: シクロヘキサノン

PEG: ポリエチレングリコール#200

DGMM: ジエチレングリコールモノメチルエーテル

DGDM: ジエチレングリコールジメチルエーテル

【0047】

実施例 1～15 と比較例 1～6 を比較する。

比較例 1～5 に示されたような有機溶媒だけで処理した場合、溶解率が 1 % を越えるものはなかった。また比較例 6 に示されるように、アルカリ金属化合物である水酸化カリウムの水溶液で処理しても、溶解率は 1 % を越えなかった。

【0048】

それに対して、実施例 1～15 に示されるように、アルカリ金属化合物の有機溶媒溶液を処理液とした場合には、最高 93.5 % の溶解率となる。臭素含有率が少ない複合材料の方が溶解性は低下するが、比較例の溶解率に対して、2～10 倍の溶解性を示すことが分る。

【0049】

【発明の効果】

本発明によれば、エポキシ樹脂硬化物を分解あるいは溶解する処理液で処理することにより、無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を、樹脂硬化物の分解生成物溶液及び／または樹脂硬化物粉末と、無機充填剤、無機繊維、金属箔などを容易に分離し、再利用することが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃焼させずに、また、溶解速度を早くして、エポキシ樹脂硬化物を分解あるいは溶解することにより、硬化物に含まれる無機系充填剤、無機繊維、金属箔、樹脂硬化物の分解生成物などを分離し、再利用することを可能にする。

【解決手段】 無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料を、樹脂硬化物だけを分解及び／または溶解する処理液を用いて処理することにより、無機物と、樹脂硬化物の分解生成物溶液及び／または樹脂硬化物粉末に分離することを特徴とする無機物／エポキシ樹脂硬化物複合材料の分離方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日	1993年 7月27日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
氏 名	日立化成工業株式会社